

## 引用例 2 の写し

공개특허 10-2006-0088105

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.  
C08G 61/12  
C08G 61/00

(11) 공개번호 10-2006-0088105  
(43) 공개일자 2006년08월03일

H01L 51/30

(21) 출원번호 10-2006-7005245  
(22) 출원일자 2006년03월15일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/010505 (87) 국제공개번호 WO 2005/030828  
국제출원일자 2004년09월18일 국제공개일자 2005년04월07일

(30) 우선권주장 103 43 606.5 2003년09월20일 독일(DE)

103 57 317.8 2003년12월05일 독일(DE)

(71) 출원인 메르크 올레트 마테리알스 게엠베하  
독일 65926 프랑크푸르트 암 마인

(72) 발명자 팔코우 아우렐리에  
독일 60322 프랑크푸르트 엘름슈트라세 12

마이어 프랑크

독일 69120 하이델베르크 라덴부르거 슈트라세 46

파르함 아미어

독일 65929 프랑크푸르트 프란츠-헬레-슈트라세 4

백커 하인리히

독일 65719 호프하임 임 로르스바흐탈 31

(74) 대리인 특허법인코리어나

심사청구 : 없음

(54) 공액 중합체, 그의 제조 및 그의 용도

## 요약

본 발명은 화학식 (1) 및 화학식 (2) 에 따른 구조 단위를 함유하는 공액 중합체에 관한 것이다. 종래 기술의 중합체와 비교할 때, 본 발명의 물질은 보다 우수한 용해성을 가지며, 중합체 유기 발광 다이오드(PLED) 에 사용시, 개선된 공기-안정성 및 보다 긴 작업 기간 동안의 보다 낮은 전압 상승을 나타낸다.

대표도

도1

영세서

중합체성 (유기) 발광 다이오드 (PLED) 를 기재로 한 디스플레이 및 광 소자 (lighting element) 의 상용화에 대한 광범위한 연구가 약 12 년간 수행되어 왔다. 이러한 개발은 EP 423283 에 개시된 기초적인 개발에 의해 시작되었다. 최근, 비록 간단하지만, 첫번째 제품 (PHILIPS N.V. 사의 면도기 내의 소형 디스플레이) 으로 전상되고 있다. 그러나, 이러한 디스플레이가 현재 시장을 지배하고 있는 액정 디스플레이 (LCD) 와 견줄 수 있는 경쟁력이거나 또는 그보다 우위하기 위해서는 새로운 재료와 한층 개선이 여전히 필요하다.

3 가지 모든 발광색을 생성하기 위해서는, 특정 공단량체를 적절한 중합체로 공중합시킬 필요가 있다 (예를 들어, WO 00/46321, WO 03/020790 및 WO 02/077060 참조). 상기 방식으로, 이후 일반적으로 형색-발광 기재 중합체 ("백본: backbone") 에서 출발하여, 2 가지 다른 일차적인 색상인 적색 및 녹색을 생성할 수 있다.

일부 중래 기술의 공역 중합체는 PLED 에 사용될 경우 우수한 특성을 나타낸다. 그러나, 달성된 진보에도 불구하고, 이는 아직 존재하는 가공 및 요구되는 적용에 필요한 단점을 충족시키지는 못한다. 따라서, 산소 및/또는 공기의 기타 구성성분에 대한 수많은 중래기술 중합체의 안정성은 전혀 만족스럽지 않으며, 즉, 상기 중합체는 공기와 접촉한 후 PLED 에서 상당히 더 불완전한 특성을 나타낸다. 결과적으로, 상기 중합체의 효율 및 수명이 급격히 감소된다. 이는 추가적인 상당히 복잡한 문제이며, 따라서 기술적 결점인, 비활성 조건 하에서의 중합체의 가공 및 PLED 의 제조의 필요성을 만든다. 공기에 대해서는 안정하지만 장치 내에서의 그의 특성은 중래 기술의 중합체의 특성과 똑같이 양호하거나 그보다 더 우수한 이용가능한 중합체를 갖는 것이 바람직할 것이다. 또한 OLED 에 사용될 경우 그의 색상 전압이 감소될 수 있는 중합체를 개발할 필요가 있다. 이는 OLED 의 전력 효율을 증가시키는 데 필수적이다.

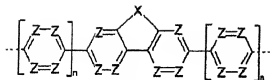
현재 놀랄게도, 첫째로 특정한 중합체 백본을 가지며 둘째로 특정한 치환된 디아에닐아릴렌 단위를 함유하는 신규한 부류의 중합체가 상기한 중래기술의 중합체를 뛰어넘는 매우 양호한 특성을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 또한, 이는 PLED 에 사용될 경우 양호한 효율 및 수명을 나타낸다. 다수의 유기 용매에 쉽게 용해된다. 특히, 상기 중합체의 작동 전압은 또한 중래 기술의 중합체에 비해 더 낮으며, 이는 연결된 작동에 있어서 전압을 증가시킨다. 따라서, 상기 중합체 및 PLED 에서의 것을 본 발명의 주제이다.

전계발광을 위해 공역 중합체에 비치환 및 치환된 디아에닐아릴렌 단위를 사용하는 것은 이미 문헌에 기재되어 있다. 그러나, 이러한 문헌들은 주로 상기 단위의 단중합체에 관한 것이다 (예를 들어, J. Pei 등, *Macromolecules* 2000, 33, 2462; J. Pei 등, *Macromolecules* 2001, 34, 7241). 광발광 (photoluminescence) 양자 수율은 아릴렌 단위의 도입에 의해 순수한 폴리타이오렌에 비해 증가될 수 있었다. 그럼에도 불구하고, 상기 중합체를 사용하여 수득된 PLED 결과에 의해, 상기 중합체가 전계발광에 부적합한 것으로 나타내며; 컷오프 (cutoff) 전압은 8V 보다 크고, 중합체 및 장치 구성에 따라 심지어 20V 까지 이를 수 있으며, 내부 양자 효율은 0.06 내지 0.6% 의 범위이지만 대로 이보다 훨씬 더 낮다. 따라서, 전압 및 양자 효율은 모두 현 기술 상태에 상당히 뒤떨어져 있으며, 보다 높은 PL 양자 수율이 만족스러운 EL 효율에 기여하지 않음은 자명하다. 따라서, 상기 중합체는 PLED 에 사용될 것으로 사용하기에는 부적합하다.

패시블 단위의 상기 단위의 공중합체 또한 공지되어 있다. 고대 (alternating) 티에닐렌-패시블 중합체 (예를 들어, J. M. Xu 등, *Macromolecules* 2001, 34, 4314) 는 상기 방식으로 수득된다. 전계발광에서의 상기 중합체에 대한 결과는 보고되지 않았지만; 이는, 상기 중합체가 전계발광에 부적합하다는 저술로부터 연역적으로 추론될 수 있다. 따라서, 일부 유도체에 대해, 일부 유도체가 중합체와의 강한 상호작용을 나타내며 침착 패장 내의 이동을 야기한다고 기술되어 있다. 이러한 발광 밴드는 종종 매우 낮은 효율을 나타낸다. 또한, 상기 중합체는 신장성, 예를 들어, 프러릴 기반에 의한 가공용으로 허용가능하지 않은 저분자량으로만 제조될 수 있다. 또한, 상기 중합체는, 용액으로부터의 중합체의 가공에 통상 사용되는 용매, 예컨대 톨루엔 또는 자일렌 내에서의 용해성이 매우 불량하다. 따라서, 상기 중합체를 사용한 PLED 의 제조는 상당한 어려움에 따르거나, 불완전한 품질로만 가능한 것이다.

*비지환원* 디아에닐패시블 또는 디아에닐알트릴렌 단위의 스피로플루오렌 및 추가 공단량체의 공중합체는 WO 03/020790 에 예로서 나타나 있다. 상기 단위의 특별한 이점은 나타나 있지 않다. 그러나, 상기 단위를 함유하는 중합체는 올리고머 및 중합체의 불완전 용해도와 결과로 형성 및 가공에 있어서 문제를 겪는다. 따라서, 합성은 종종 균질한 용액 중에서 수행되지 않을 수 있으며, 상기 중합체 용액의 제조에서와 같이 반응 마취제가 더 어려워져, PLED 에 사용하기에 중합체막이 얻어지지 않는다. 이는 특히, 중합체의 전기광학적 특성 (색상, 효율, 수명) 에 바람직한, 상대적으로 높은 비율의 상기 단량체가 중합체로 공중합되는 경우이다. 따라서, 예를 들어, 양극 층, 프러릴 기반과 같은 패시블 및 상기 중합체의 가공은 적어도 어렵게는 가능하다. 상기 특허 출원으로부터, 상기 단위를 사용하여, 양호한 전기광학적 특성을 갖는 쉽게 용해되는 중합체를 개발하는 방법은 명확하지 않다.

본 발명은 5 몰% 이상, 바람직하게는 10 몰% 이상, 특히 바람직하게는 40 몰% 이상의 하기 화학식 (1) 의 단위를 포함하는 중합체로서, 추가로 0.01 몰% 이상, 바람직하게는 1 몰% 이상, 특히 바람직하게는 5 몰% 이상, 매우 특히 바람직하게는 10 몰% 이상의 하기 화학식 (2) 의 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체를 제공한다:



화합식 (1)

[식 중, 사용된 기호들은 하기 의미를 가진다:

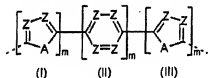
X 는 각각의 발생에 대해 동일하거나 상이하며, 각 경우  $CR_2$ ,  $N(R^1)$ ,  $-CR_2-CR_2-$  또는  $-N(R^1)-CR_2-$  이고;

Z 는 각각의 발생에 대해 동일하거나 상이하며, 각 경우 CR 또는 N 이고;

R 은 각각의 발생에 대해 동일하거나 상이하며, 각 경우 H, 하나 이상의 비인접 탄소 원자가 또한  $-N(R^1)-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-O-CO-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $C=O$ ,  $-C(R^1)=C(R^1)-$  또는  $-C=C-$  로 대체될 수 있고, 또한 하나 이상의 H 원자가 불소 또는 방향족 기  $R^1$  에 의해 대체될 수 있는, 탄소수 1 내지 22의 선형, 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시생, 하나 이상의 탄소 원자가 또한 O, S 또는 N 에 의해 대체될 수 있고, 또한 하나 이상의 비방향족 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있으며, 두 개 이상의 라디칼 R 이 함께 또한 방향족 또는 지방족, 단란식 또는 다란식 고리계를 형성할 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 또는 탄소수 5 내지 40의 이알콕시기, 또는 불소, 염소, CN,  $N(R^1)_2$ ,  $S(R^1)_2$  또는  $B(R^1)_2$  이고.

$R^1$  은 각각의 발생에 대해 동일하거나 상이하며, 각 경우 H, 하나 이상의 비인접 탄소 원자가 또한  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-O-$ ,  $C=O$ ,  $-CH=CH-$  또는  $-C=C-$  로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자가 또한 불소, 하나 이상의 탄소 원자가 또한 O, S 또는 N 에 의해 대체될 수 있는, 탄소수 5 내지 40의 아릴, 헤테로아릴 또는 아릴옥시기로 대체될 수 있고, 또한 하나 이상의 비방향족 라디칼  $R^1$  으로 치환될 수 있으며, 하나 이상의 라디칼  $R^1$  또는  $R^1$  및 추가의 라디칼 R 이 함께 또한 방향족 또는 지방족, 단란식 또는 다란식 고리계를 형성할 수 있는, 탄소수 1 내지 22의 선형, 분지형 또는 환형 알킬이고,

n 은 각 발생에 대해 동일하거나 상이하고, 각 경우 0 또는 1 이다];



화합식 (2)

[식 중, 기호 및 지수는 하기 의미를 가진다:

A 는 각 발생에 대해 동일하거나 상이하고, 각 경우 S, O 또는  $N(R^1)$  이고;

Z 는 각 발생에 대해 동일하거나 상이하고, 각 경우 CR 또는 N 이고, 단, 중심 단위 (II) 가 꺾쇠살린, 벤조티디아졸 및 비헤테로 안트라센이 아니며, 또한 단, 라디칼 R 중 하나 이상이 수소가 아니고;

m 은 각 발생에 대해 동일하거나 상이하고, 각 경우 1, 2 또는 3 이고;

상기 화합식 (1) 및 상기 화합식 (2) 에서 점선 결합은 모든 추가 화학식에서와 마찬가지로 중합체 내의 연결점을 나타내며; 이 경우 이는 메틸기여서는 안된다].

상세한 설명에 명시되어 있더라도, 여기서 화합식 (1) 및 화합식 (2) 의 구조 단위는 또한 비대칭적으로 치환될 수 있음, 즉, 상이한 치환기 R 또는  $R^1$  이 한 치환기 상에 존재할 수 있음을 확실히 언급할 수 있다. 또한, 다양한 화합식 (1) 및/또는 화합식 (2) 의 단위가 중합체에 존재할 수 있다. 마찬가지로, 라디칼 R 은 함께 고리계를 형성할 수 있음이 다시 한번 확실히 언급되어야 한다. 이는 특히 X 위치 상의 라디칼 R 에 적용되며, 예를 들어, 스피로계, 특히 스피로비할루오엔에 특히 포함된다. 마찬가지로, 상기 방식으로 형성된 보다 광범위한 다리결합 시스템, 예를 들어 시스- 또는 트랜스-인대노플루오렌 또는 관련 구조 또한 가능하다.

본 발명의 중합체는 공액, 부분 공액 또는 비공액될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구현에서, 상기 중합체는 공액 또는 부분 공액될 수 있으며; 특히 바람직한 구현에서, 상기 중합체는 공액이다.

본 발명의 목적을 위해, 공액 중합체는 또한 주쇄에, 적절한 헤테로원자에 의해 대체될 수 있는  $sp^2$ -혼성 (또는  $sp$ -혼성) 탄소 원자를 주로 갖는 중합체이다. 가장 간단한 경우, 이는 주쇄에 이중 결합과 단일 결합이 교대로 존재하는 것을 의미한다. "주로" 는, 공액의 방해물 야기하는, 저질로 (우연히) 발생한 결함이 "공액 중합체" 라는 용어를 무효로 만들지 않음을 의미한다. 또한, 중합체는 마찬가지로, 현존하여 출원 명세서에서, 예를 들어, 이알콕시 단위 및/또는 특정 헤테로사이클 (즉, N, O 또는 S 원자를 통한 공액) 및/또는 유기 금속 착물 (즉, 금속 원자를 통한 공액) 이 주쇄에 존재할 경우, 공액인 것으로 일컬어진다. 한편, 단란한 (티오)에테르 다리결합, 알킬한 다리결합, 에스테르, 아마이드 또는 아마이드 연

결기와 같은 단위는 비공액 분획으로서 명확히 정의될 것이다. 본 발명의 목적을 위해, 부분 공액 중합체는, 주쇄의 상대적으로 긴 공액 부분이 비공액 부분에 의해 개입된 중합체, 또는 주쇄에서 공액이 아닌 중합체의 측쇄에 상대적으로 긴 공액 단위를 갖는 중합체이다.

본 발명의 중합체는 화학식 (1) 및 (2)의 단위 외에 추가 구조 요소를 포함할 수 있다. 이는 특히, 특허 출원 WO 02/077060 및 DE 10337346.2 에 개시된 단위이다. 추가 구조 단위는 예를 들어, 하기 기술되는 부류로부터 유래한다:

그룹 1: 중합체의 평균 주입 특성 및/또는 평균 수송 특성을 상당히 개선하는 단위

그룹 2: 중합체의 전자 주입 특성 및/또는 전자 수송 특성을 상당히 개선하는 단위

그룹 3: 그룹 1 과 그룹 2 의 개별 단위의 조합을 포함하는 단위

그룹 4: 중합체의 형태학 또는 가능하게는 또한 방출색에 영향을 미치는 단위

평균 수송 특성을 갖는 그룹 1 의 구조 요소는 일반적으로 아릴아민 유도체 또는 전자 풍부 헤테로사이클, 예를 들어, 높은 HOMO (HOMO = highest occupied molecular orbital) 을 갖는, 트리알킬아민 유도체, 벤지덴 유도체, 테트라알킬광-*az*-페닐렌디아민 유도체, 페르디아민 유도체, 페르시아진 유도체, 디하이드로 나진 유도체, 티안트렌 유도체, 디벤조-*c*-디옥신 유도체, 페르시아민 유도체, 카르보사이드, 아일루로 유도체, 디오렌 유도체, 피롤 유도체, 푸란 유도체 및 또한 O-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클이며; 상기 단위들은 중합체 내에 바람직하게는 5.8 eV 미만 (전공 수준에 대해), 특히 바람직하게는 5.5 eV 미만의 HOMO 를 가진다.

전자 수송 특성을 갖는 그룹 2 의 구조 요소는 일반적으로 전자 부족 헤테로사이클, 예를 들어, 낮은 LUMO (LUMO = lowest unoccupied molecular orbital) 을 갖는, 피리딘 유도체, 피라미딘 유도체, 피리다진 유도체, 피라진 유도체, 트리아진 유도체, 안트라센 유도체, 옥사디아졸 유도체, 벤조디아디아졸 유도체, 퀴놀린 유도체, 퀴놀라진 유도체, 페리딘 유도체 및 테트라알보란 및 또한 O-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클이며; 상기 단위들은 중합체 내에 바람직하게는 2.7 eV 초과 (전공 수준에 대해), 특히 바람직하게는 3.0 eV 초과와 LUMO 를 가진다.

마찬가지로, 본 발명의 중합체는 평균 수송 특성을 개선하는 단위 및 전자 수송 특성을 개선시키는 단위, 즉, 그룹 1 및 그룹 2 의 단위가 서로 직접 결합되어 있는 그룹 3 의 단위를 포함한다. 중합체에서 상기 단위는 종종 황색 또는 적색으로의 색 이동을 가진다.

또한 그룹 4 에 요약되어 있는 추가 구조 요소도 존재할 수 있다. 상기 단위는 중합체의 형태학 또는 가능하게는 또한 방출색에 영향을 미칠 수 있다. 이들은 상기한 그룹에 해당하지 않는 하나 이상의 추가기의 방향족 또는 기타 공액 구조를 갖는 단위이다. 여기서, 탄소수 6 내지 40 의 방향족, 카르보사이클릭 구조 또는 스텔렌 또는 비스스티릴아릴렌 유도체가 바람직하며, 이들 각각은 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 유기 라디칼로 치환 또는 비치환될 수 있다. 1,4-페닐렌 유도체, 1,4-나프틸렌 유도체, 1,4- 또는 9,10-티오펜렌 유도체, 1,6- 또는 2,7- 또는 4,9-피레닐렌 유도체, 3,9- 또는 3,10-페라렌닐렌 유도체, 2,7- 또는 3,6-페나트렌 유도체, 4,4'-비페닐렌 유도체, 4,4'-테르페닐렌 유도체, 4,4'-비-1,1'-나프틸렌 유도체, 5,7-디하이드로벤조옥세피리딘 유도체, 4,4'-스틸베닐렌 유도체 또는 4,4'-비스스티릴아릴렌 유도체의 혼합이 특히 바람직하다.

또한, 마찬가지로 일중항 (singlet) 상태 또는 삼중항 상태에서 방출할 수 있거나 다른 기능을 수행할 수 있는 금속 착물을 혼합할 수 있다.

마찬가지로 상기한 하나의 그룹의 단위로부터의 하나 초과와 구조 단위가 동시에 존재하거나 화학식 (1) 및/또는 화학식 (2) 의 하나 초과와 구조 단위가 동시에 존재하는 것이 바람직할 수 있다.

본 발명의 중합체는 일반적으로 10 내지 10,000, 바람직하게는 20 내지 5,000, 특히 바람직하게는 50 내지 2000 개의 리피터 (repeater) 단위를 가진다.

중합체의 필수적인 용해도는 특히, 화학식 (1) 및 (2)의 단위 모두 및 존재할 수 있는 추가 단위에는 치환기 R 에 의해 보증된다. 치환기 R<sup>1</sup> 이 존재할 경우, 이는 용해도에 기여한다. 충분한 용해도를 보증하기 위해서는, 리피터 단위 일 평균 2 개 이상의 비방향족 탄소 원자가 치환기에 존재하는 것이 바람직하다. 상기 탄소 원자의 일부는 또한 O 또는 S 에 의해 대체될 수 있다. 그러나, 이는, 화학식 (1) 및 (2) 모두 또한 다른 구조 유형의 리피터 단위의 특정 비율이 추가의 비방향족 치환기를 포함하지 않음을 의미할 수 있다. 그러나, 중합체의 양호한 용해도를 얻기 위해서는, 화학식 (2) 의 단위 가 하나 이상의 방향족 또는 바람직하게는 비방향족 치환기를 포함할 필요가 있다.

필름의 형태학에 부정적인 영향을 미치지 않기 위해서는, 측쇄에 탄소수 12 초과와 장쇄 치환기가 없는 것이 바람직하며, 탄소수 8 초과와 치환기가 없는 것이 더욱 바람직하며, 탄소수 6 초과와 장쇄 치환기가 없는 것이 특히 바람직하다.

비방향족 탄소 원자는 예를 들어, 적절한 선행, 분지형 또는 한형 알킬 또는 알콕시화해 존재하는 화학식 (1) 및 (2) 에서 R 또는 R<sup>1</sup> 에 대해 설명된 바와 같다.

본 발명의 바람직한 구현예에서, 화학식 (1) 의 구조 단위에서 Z = OR 이고 n = 0 이다. Z = CH 이고 n = 0 인 것이 특히 바람직하다. X 가기 CR<sub>2</sub> 또는 CR<sub>2</sub>-CR<sub>2</sub> 인 것이 또한 바람직하다. 이러한 구조 단위는 매우 특히 바람직하게는, 화학식 (3) 의 플루오렌, C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 유기 라디칼로 치환 또는 비치환될 수 있는 화학식 (4) 의, 9,9'-스피로플루오렌, 또는 화학식 (5) 의 디하이드로페나트렌이다:



화학식(3):  
플루오렌

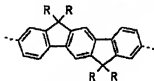


화학식(4):  
스피로-9,9'-비플루오렌

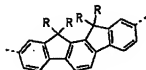


화학식(5):  
9,10-디히드로페난트렌

하나 이상의  $n$  이 1 인 확장 구조가 또한 바람직하다. 바람직한 구조는 화학식 (6) 및 (7) 의 시스- 또는 트랜스-인덴노플루오렌이다:



화학식(6):  
트랜스-인덴노플루오렌



화학식(7):  
시스-인덴노플루오렌

여기서, 사용된 기호 R 및 R<sup>1</sup> 은 화학식 (1) 에서 상술한 바와 동일한 의미를 갖는다.

5 몰% 이상의 비율, 바람직하게는 10 몰% 이상의 비율, 특히 바람직하게는 40 몰% 이상의 비율의 화학식 (1) 의 단위가 양호한 결과를 생성하는 것으로 확인되었다.

화학식 (2) 의 단위에 대해 하기가 적용되는 중합체가 또한 바람직하다:

Z 는 각 발생에 대해 동일하거나 상이하며, 각 경우 CR 이고, 상기한 제한이 계속 적용되고:

A 는 각 발생에 대해 동일하거나 상이하며, 각 경우 0 또는 S 이고:

n 은 각 발생에 대해 동일하거나 상이하며, 각 경우 1 또는 2 이며:

추가 기호들은 화학식 (2) 에서 상기 정의한 바와 같다.

또한, 화학식 (2) 의 단위에 대해 하기가 적용되는 중합체가 특히 바람직하다:

Z 는 각 발생에 대해 동일하거나 상이하며, 각 경우 CR 이고, 상기한 제한이 계속 적용되며, 두 개 이상의 리디칼 R 은 수소가 아니고:

A 는 각 발생에 대해 S 이고:

R 은 화학식 (1) 에서 상기 정의한 바와 같고:

R<sup>1</sup> 은 상기 정의한 바와 같고:

n 은 각 발생에 대해 1 이다.

1 몰% 이상의 비율, 바람직하게는 5 몰% 이상의 비율, 특히 바람직하게는 10 몰% 이상의 비율의 화학식 (2) 의 단위가 녹색- 또는 적색-방출 중합체에 대해 양호한 결과를 생성하는 것으로 확인되었다. 그러나, 예를 들어 DE 10343606.5 에 기재된 바와 같은 백색-방출 공중합체의 경우, 상기 단위의 적은 비율, 특히 0.1 내지 1 몰% 범위가 매우 양호한 결과를 생성할 수 있다.

본 발명의 공중합체는 불규칙, 고대 또는 블록 구조를 가질 수 있다. 블록 구조를 갖는 공중합체가 수득될 수 있는 방식은 예를 들어, 비공개 특허 출원 DE 10397077.3 에 자세히 기술되어 있다. 다양한 구조 요소를 사용하여, 용해도, 고체 상태 형태학, 색상, 전하 주입 특성 및 전하 수송 특성, 광전자공학 특징 등과 같은 특성을 조정할 수 있다.

화학식 (1) 및 (2) 의 구조 단위 외에 그룹 (1) 내지 (4) 로부터의 하나 이상의 구조 단위를 포함하는 본 발명에 따른 중합체가 바람직하다. 전하 수송 특성을 갖는 상기 구조 단위 중 하나 이상, 즉 그룹 (1) 및/또는 (2) 로부터의 구조 단위를 포함하는 중합체가 특히 바람직하다. 상기 구조 요소의 비율은 바람직하게는 1 몰% 이상, 특히 바람직하게는 5 몰% 이상, 매우 특히 바람직하게는 10 몰% 이상이다. 상기 구조 요소의 최대 비율은 바람직하게는 80 몰% 이하, 특히 바람직하게는 40 몰% 이하이다.

본 발명의 중합체는, 하나 이상의 화학식 (1) 의 리피터 단위를 형성하고 하나가 화학식 (2) 의 리피터 단위를 형성하는 다수의 단량체의 중합에 의해 제조된다. 모두 C-C 결합의 형성을 야기하는 다수의 중합 반응은 특히 여기서 유용한 것으로 확인되었다:

(A) 스즈키 (SUZUKI) 방법에 의한 중합;

(B) 야마모토 (YAMAMOTO) 방법에 의한 중합;

(C) 스틸 (STILLE) 방법에 의한 중합.

상기 방법에 따른 중합이 수행될 수 있는 방식 및 반응 매질로부터 중합체를 분리내어 정제할 수 있는

방식은 예를 들어, 비광학 특화 출원 명세서 WO 04/037887 에 상세히 기술되어 있다.

본 발명의 중합체를, 순수한 물질로서가 아니라 추가적인 중합체계, 올리머계, 덴드리머계 또는 저분자량 물질과 함께 혼합물 (블렌드) 로서 사용하는 것 또한 바람직할 수 있다. 이는 예를 들어, 광공 수송 또는 전자 수송을 개선할 수 있거나, 전하 평형에 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 상기 블렌드는 또한 본 발명의 주제이다.

본 발명은 또한 하나 이상의 용매 내에 본 발명에 따른 하나 이상의 중합체 또는 블렌드를 포함하는 용액 또는 제형물을 제공한다. 중합체 용액을 제조할 수 있는 방식은 예를 들어, WO 02/072714, WO 03/019694 및 본원에 인용된 문헌에 기재되어 있다. 상기 용액을 사용하여, 예를 들어, 표면 코팅법 (예를 들어, 스핀 코팅) 에 의해 또는 프린팅법 (예를 들어, 잉크젯 프린팅) 에 의해 얇은 중합체 층을 제조할 수 있다.

본 발명의 중합체는 PLED 에 사용될 수 있다. PLED 가 제조될 수 있는 방식은 WO 04/037887 에 일반 공경으로부터 자세히 기술되어 있다. 이는 개개의 경우에 적절히 채택될 것이다. 상술한 바와 같이, 본 발명의 중합체는 PLED 또는 상기 방식으로 제조된 디스플레이에서 전개발광 물질로서 매우 특히 유용하다.

본 발명의 목적을 위해, 전개발광 물질은 PLED 에서 활성층으로서 사용될 수 있는 물질이다. "활성층" 은, 전기장 (발광층) 의 적층시 광을 방출할 수 있으며/있거나 알찬 및/또는 음전하의 주입 및/또는 수송을 개선하는 층 (전하 주입층 또는 전하 수송층) 을 의미한다.

따라서, 본 발명은 또한 PLED 에서의 본 발명에 따른 중합체, 특히 전개발광 물질로서의 용도를 제공한다. 여기서, 본 발명의 중합체 또는 블렌드는 바람직하게는 방출 물질로서 사용된다.

본 발명은 마찬가지로 하나 이상의 층이 하나 이상의 본 발명에 따른 중합체 또는 블렌드를 포함하는 하나 이상의 활성층을 갖는 PLED 를 제공한다. 상기 활성층은 예를 들어, 발광층 및/또는 전하 수송층 및/또는 전하 주입층일 수 있다.

본 발명의 중합체는 하기 이점을 가진다:

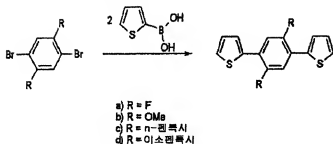
- (1) 놀라게도, 본 발명의 중합체는 종래 기술에 따른 중합체보다 현저히 더 큰 공기 안정성을 갖는 것으로 밝혀졌다. 이는 특히 적색-발출 중합체들에 적용된다. 이는 결과적으로 중합체의 가용 및 PLED 의 제조 방법이 상당히 단순화될 수 있기 때문에 매우 중요하다. 지금까지 최적의 전개발광 결과를 얻기 위해 중합체 필름은 비활성 대기 중에 제조되어야 했었다. 이는 상당히 증가된 기술적 어려움을 의미하는 것이었으나, 본 발명의 중합체를 포함하는 중합체 필름은 결과적으로 전개발광을 겪지 않고 공기 중에서 제조될 수 있다.
- (2) 용해성 거동 (예를 들어, 주어진 농도에서의 겔화 온도, 주어진 농도에서의 점도) 에 의해, 본 발명의 중합체는 화학식 (2) 의 비치환된 단위를 포함하는 중합체보다 현저히 더 우수한 특성을 나타낸다. 따라서, 이는 보다 광범위한 용해에서 보다 우수한 용해성을 가지며, 겔화되는 경향이 없다. 결과적으로, 상기 중합체는 보다 용이하게 가공될 수 있으며, PLED 에서 보다 균일한 필름을 형성한다. 따라서, 프린팅 기법, 예컨대 잉크젯 프린팅에 의한 가공 또한 가능해진다. 또한, 이는 비치환된 단위의 경우에 가능한 것보다 더 높은 비율의 상기 단위를 중합체로 공중합할 수 있게 한다.
- (3) 본 발명의 중합체에 대한 작동 전압은 종래 기술에 따른 중합체에 대한 작동 전압보다 더 낮다. 이는 보다 높은 전력 효율을 야기한다.
- (4) 연장된 작동에 있어서의 전압 증가가 종래 기술에 따른 중합체의 경우보다 현저히 더 낮다.
- (5) 또한, 종래 기술에 비해, 본 발명의 녹색-발출 중합체는 유사하거나 더 긴 작동 수명을 갖는 것으로 밝혀졌다.
- (6) 화학식 (1) 및 (2) 의 단위 및 가능하게는 추가 단위의 조합은 매우 양호한 색 좌표 (color coordinate) 를 갖는 녹색 광선 (또는 공단광선에 따라 적색 또는 백색 광선) 을 방출하는 중합체를 생성한다. 다른 중합체 및 양호한 색조화를 갖기 때문에, 이는 직접적인 이점은 아니지만 상기 중합체의 사용에 중요한 전제조건이다. 특히, 본 발명에 따른 중합체는 화학식 (2) 의 비치환된 단위를 포함하는 유사한 중합체보다 녹색에서의 색조화가 더 우수하다.

본 특허 출원 명세서 및 또한 하기의 실시예는, PLED 및 해당 디스플레이에서의 본 발명에 따른 중합체 또는 블렌드의 용도에 관한 것이다. 본 명세서의 상기 제언에도 불구하고, 당업자는 추가의 발명 단계를 거치지 않고 단지 몇몇 출원에서 명명된 기타 전자 장치, 예를 들어 유기 전기 트랜지스터 (OFTET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 태양 전지 (O-SC) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-LED) 에 본 발명의 중합체 또는 블렌드를 이용할 수 있을 것이다. 해당 장치에서의 본 발명에 따른 중합체의 용도 및 상기 장치 그 자체는 마찬가지로 본 발명의 주제이다.

#### 실시예

Lancaster 사로부터 1,4-디브로모-2,5-디플루오로벤젠을 구입하고; Aldrich 사로부터 1,4-디브로모-2,5-디메톡시벤젠 및 디오펜-2-보론산을 구입하였다. 온현의 방법에 의해, 1,4-디브로모-2,5-비스(펜톡시)벤젠 (Polymer 1997, 38, 1221-1226), 1,4-디브로모-2,5-비스(이소펜톡시)벤젠 (EP 1078970) 및 벤젠-1,4-비스(보론산 글리콜 에스테르) (J. Org. Chem. 1998, 63, 9535-9539) 를 합성하였다.

실시예 1: 1,4-이치환된 2,5-비스(2'-티에닐)벤젠 유도체의 합성



일반적인 방법:

2,5-이치환된 1,4-디브로모벤젠 유도체 180 mmol, 티오펜-2-보론산 60 g (469 mmol, 2.6 당량),  $K_2PO_4$  149 g (702 mmol, 3.9 당량), 디옥산 1 ℓ 및 물 1 ℓ의 질소-포화 혼합물에  $Pd(PPh_3)_4$  13.5 g (11.7 mmol, 0.065 당량)을 첨가하고, 삼기 현탁액을 80°C에서 7 시간 동안 가열하였다. 이어서, NaCN 0.8 g을 첨가하고, 수성 상을 분리해냈다. 유기상을  $H_2O$ 로 2 회 세척하고,  $Na_2SO_4$ 로 건조하였다.

a) 2,5-비스(2'-티에닐)-1,4-디플루오로벤젠 (R = F)

조생성물을 톨루엔으로부터 2 회 재결정화하여, HPLC에 따른 순도가 99.8%인 황색 결정을 수득하였다. 수율은 44 g (88%)이었다.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz): [ppm] = 8.14 (dd,  $^2J$  = 3.8 Hz, 2H), 7.41 (m, 4H), 7.52 (d,  $^2J$  = 3.6 Hz, 2H).

b) 2,5-비스(2'-티에닐)-1,4-디메톡시벤젠 (R = OMe)

조생성물을 메틸 아세테이트로부터 2 회 재결정화하여, HPLC에 따른 순도가 99.7%인 황색 결정을 수득하였다. 수율은 50 g (92%)이었다.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz): [ppm] = 3.95 (s, 6H), 7.70 (dd,  $^2J$  = 5.3 Hz,  $^3J$  = 3.6 Hz, 2H), 7.25 (s, 2H), 7.35 (dd,  $^2J$  = 5.3 Hz,  $^3J$  = 1.0 Hz, 2H), 7.52 (dd,  $^2J$  = 3.6 Hz,  $^3J$  = 1.0 Hz, 2H).

c) 1,4-비스(n-펜톡시)-2,5-비스(2'-티에닐)벤젠 (R = n-펜톡시)

조생성물을 헥산으로부터 2 회 재결정화하여, HPLC에 따른 순도가 99.9%인 황색 결정을 수득하였다. 수율은 58 g (80%)이었다.

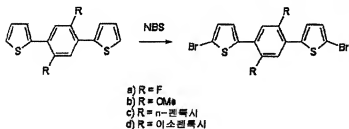
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz): [ppm] = 0.96 (t,  $^2J$  = 7.3 Hz, 6H), 1.40 (m, 4H), 1.51 (m, 4H), 1.91 (m, 4H), 4.08 (t,  $^2J$  = 8.7 Hz, 4H), 7.81 (dd,  $^2J$  = 5.0 Hz,  $^3J$  = 3.6 Hz, 2H), 7.26 (s, 2H), 7.36 (d,  $^2J$  = 5.0 Hz, 2H), 7.53 (d,  $^2J$  = 3.6 Hz, 2H).

d) 1,4-비스(이소펜톡시)-2,5-비스(2'-티에닐)벤젠 (R = 이소펜톡시)

조생성물을 헥산으로부터 2 회 재결정화하여, HPLC에 따른 순도가 99.9%인 황색 결정을 수득하였다. 수율은 56 g (76%)이었다.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz): [ppm] = 0.96 (d,  $^2J$  = 6.8 Hz, 12H), 1.82 (m, 4H), 1.97 (m, 2H), 4.12 (t,  $^2J$  = 5.3 Hz, 4H), 7.80 (dd,  $^2J$  = 5.0 Hz,  $^3J$  = 3.6 Hz, 2H), 7.26 (s, 2H), 7.35 (d,  $^2J$  = 5.0 Hz, 2H), 7.52 (d,  $^2J$  = 3.6 Hz, 2H).

실시예 2: 1,4-이치환된 2,5-비스(5'-브로모-2'-티에닐)벤젠 유도체 (단량체 T1 내지 T4)의 합성



일반적인 방법:

실온에서 보호 가스 대기 중에서 빛을 차단한 채로, 클로로포름 770 mL 중의 1,4-이치환된 2,5-비스(2'-티

에닐)벤젠 유도체 26 mmol 의 용액에 N-브로모숙시이미드 9.51 g (54 mmol) 을 15 분에 걸쳐 첨가하였다.

상기 혼합물을 6 시간 동안 교반하고, 이어서 포화  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용액 80 mL 을 첨가하고, 유기 상을 분리해내고,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  로 건조하였다. 용매를 제거한 후, 잔류물을 재결정화하였다.

a) 2,5-비스(5'-브로모-2'-티에닐)-1,4-디플루오로벤젠 ( $R = F$ , 단량체 T1)

조생성물을 DMF 로부터 2 회 재결정화하여, HPLC 에 따른 순도가 99.9% 인 황색 결정을 수득하였다. 수율은 12 g (92%) 이었다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): [ppm] = 7.08 (d,  $^2J = 3.6$  Hz, 2H), 7.23 (d,  $^2J = 3.6$  Hz, 2H), 7.35 (t, 9.0 Hz, 2H).

b) 2,5-비스(5'-브로모-2'-티에닐)-1,4-디메톡시벤젠 ( $R = \text{OMe}$ , 단량체 T2)

조생성물을 메탄올로부터 2 회 재결정화하여, HPLC 에 따른 순도가 99.9% 인 황색 결정을 수득하였다. 수율은 10 g (92%) 이었다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): [ppm] = 3.92 (s, 6H), 7.04 (d,  $^2J = 4$  Hz, 2H), 7.17 (s, 2H), 7.23 (d,  $^2J = 4$  Hz, 2H).

c) 2,5-비스(5'-브로모-2'-티에닐)-1,4-(n-펜톡시)벤젠 ( $R = n\text{-펜톡시}$ , 단량체 T3)

조생성물을 아세톤으로부터 2 회 재결정화하여, HPLC 에 따른 순도가 99.8% 인 황색 결정을 수득하였다. 수율은 12 g (94%) 이었다.

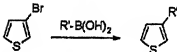
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): [ppm] = 0.96 (t,  $^2J = 7.3$  Hz, 6H), 1.41 (m, 4H), 1.51 (m, 4H), 1.91 (m, 4H), 4.08 (t,  $^2J = 6.7$  Hz, 4H), 7.03 (d,  $^2J = 3.6$  Hz, 2H), 7.15 (s, 2H), 7.24 (d,  $^2J = 3.6$  Hz, 2H).

d) 2,5-비스(5'-브로모-2'-티에닐)-1,4-비스(이소펜톡시)벤젠 ( $R = \text{이소펜톡시}$ , 단량체 T4)

조생성물을 아세톤으로부터 2 회 재결정화하여, HPLC 에 따른 순도가 99.9% 인 황색 결정을 수득하였다. 수율은 13 g (96%) 이었다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): [ppm] = 0.99 (d,  $^2J = 6.6$  Hz, 12H), 1.82 (m, 4H), 1.97 (m, 2H), 4.12 (t,  $^2J = 5.3$  Hz, 4H), 7.03 (d,  $^2J = 3.6$  Hz, 2H), 7.16 (s, 2H), 7.24 (d,  $^2J = 3.6$  Hz, 2H).

실시예 3: 3-아릴-치환된 티오펜 유도체의 합성



- a)  $R' = \text{페닐}$   
 b)  $R' = 4\text{-메틸페닐}$   
 c)  $R' = 4\text{-(트리플루오로메틸)페닐}$   
 d)  $R' = 4\text{-메톡시페닐}$   
 e)  $R' = 3,5\text{-비스(트리플루오로메틸)페닐}$

3-페닐티오펜 및 3-(4'-메틸페닐)티오펜의 합성은 문헌 [J. Org. Chem. 2000, 65, 352-359] 에 기재되어 있다.

3-(4'-메톡시페닐)티오펜 및 3-[4'-(트리플루오로메틸)페닐]티오펜의 합성은 문헌 [J. Org. Chem. 2002, 67, 457-469] 에 기재되어 있다.

일반적인 방법:

벤젠 보론산 유도체 134 mmol, 3-브로모티오펜 19.5 g (133 mmol),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  149 g (318 mmol), 디옥산 300 mL 및 물 150 mL 의 질소-포화된 혼합물에  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  1.3 g (1.16 mmol, 0.065 당량) 을 첨가하고, 상기 현탁액을 80°C 에서 7 시간 동안 가열하였다. 이어서,  $\text{NaOH}$  0.08 g 을 첨가하고, 수성상을 분리해냈다. 유기 상을  $\text{H}_2\text{O}$  로 2 회 세척하고, 이어서  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  로 건조하였다.

3-[3',5'-비스(트리플루오로메틸)페닐]티오펜

용매를 제거하고, 잔류물을  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  로부터 2 회 재결정화하여, HPLC 에 따른 순도가 98.9% 인 백색 결정을 수득하였다. 수율은 18 g (80%) 이었다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): [ppm] = 7.40 (dd,  $^2J = 5.0$  Hz,  $^3J = 1.3$  Hz, 1H), 7.47 (dd,  $^2J = 5.0$  Hz,  $^3J = 3.0$  Hz, 1H), 7.52 (dd,  $^2J = 3.0$  Hz,  $^3J = 1.3$  Hz, 1H) 7.78 (s, 1H), 7.79 (s, 2H).



실시예 4: 3-아릴-치환된 2-브로모티오펜 유도체의 합성



- a) R' = 페닐  
b) R' = 4-메틸페닐  
c) R' = 4-(트리플루오로메틸)페닐  
d) R' = 4-메톡시페닐  
e) R' = 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐

2-브로모-3-페닐티오펜 및 2-브로모-3-(4'-메틸페닐)티오펜의 합성은 문헌 [J. Org. Chem., 2000, 65, 352-359]에 기재되어 있다.

2-브로모-3-[4'-(트리플루오로메틸)페닐]티오펜의 합성은 문헌 [J. Org. Chem., 2002, 67, 457-469]에 기재되어 있다.

일반적인 방법:

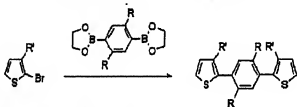
실온에서 보호 가스 대기 하에서 빛을 차단한 채로, DMF 250 mL 중의 3-아릴티오펜 유도체 64 mmol의 용액에 N-브로모숙신아마이드 11.3 g (64 mmol)을 15분에 걸쳐 첨가하였다. 상기 혼합물을 6시간 동안 교반하고, 이어서 포화 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액 100 mL를 첨가하고, 유기 상을 분리해내고, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조하였다.

#### 2-브로모-3-[3',5'-비스(트리플루오로메틸)페닐]티오펜

용매를 제거하고, 잔류물을 액상으로부터 2회 재결정화하여, HPLC에 따른 순도가 98.7%인 백색 침상을 수득하였다. 수율은 14 g (87%)이었다.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): [ppm] = 7.08 (d, <sup>2</sup>J = 5.6 Hz, 1H), 7.39 (d, <sup>2</sup>J = 5.6 Hz, 1H) 7.87 (s, 1H), 8.01 (s, 2H).

실시예 5: 3'-아릴-치환된 1,4-비스(2'-티에닐)벤젠의 합성



- a) R = 페닐, R=H  
b) R = 4-메틸페닐, R=H  
c) R = 4-(트리플루오로메틸)페닐, R=H  
d) R = 4-메톡시페닐, R=H  
e) R = 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐, R=H

일반적인 방법:

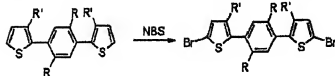
벤젠-1,4-비스(보른산 글리콜 에스테르) 21.1 g (87 mmol), 2-브로모-3-아릴티오펜 유도체 133 mmol, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 33.6 g (318 mmol), 디옥산 300 mL 및 물 150 mL의 질소-포화된 혼합물에 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 1.34 g (1.16 mmol)을 첨가하고, 상기 현탁액을 80°C에서 7시간 동안 가열하였다. 이어서, NaCN 0.08 g을 첨가하고, 수성상을 분리해냈다. 유기 상을 H<sub>2</sub>O로 2회 세척하고, 이어서 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조하였다.

#### 1,4-비스(3'-페닐-2'-티에닐)벤젠

용매를 제거하고, 잔류물을 액상으로부터 2회 재결정화하여, HPLC에 따른 순도가 97.9%인 황색 침상을 수득하였다. 수율은 22 g (85%)이었다.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): [ppm] = 7.13 (d, <sup>2</sup>J = 5.3 Hz, 2H), 7.19 (s, 4H), 7.23 (t, <sup>2</sup>J = 2.6 Hz, 2H), 7.28 (m, 8H), 7.31 (d, <sup>2</sup>J = 5.3 Hz, 2H).

실시예 6: 3'-아릴-치환된 1,4-비스(5'-브로모-2'-티에닐)벤젠의 합성



- a) R' = 페닐, R = H  
 b) R' = 4-메틸페닐, R = H  
 c) R' = 4-(트리플루오로메틸)페닐, R = H  
 d) R' = 4-메톡시페닐, R = H  
 e) R' = 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐, R = H

실시예 2의 브로마화 방법과 유사한 방식으로, 실시예 5로부터의 화합물의 브로마화를 수행하였다.

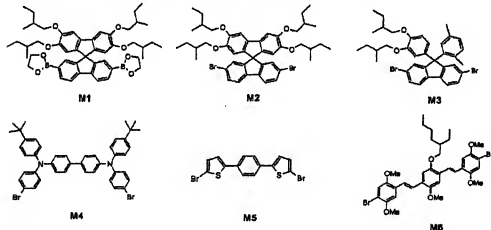
1,4-비스(5'-브로모-3'-페닐-2'-티에닐)벤젠 (단량체 15)

간류물을 메탄올로부터 2 회 재결정화하여, HPLC에 따른 순도가 99.9% 인 황색 결정을 수득하였다. 수율은 10 g (92%) 이었다.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): [ppm] = 7.15 (s, 2H), 7.20 (s, 4H), 7.23 (t, <sup>2</sup>J = 2.6 Hz, 2H), 7.28 (m, 6H).

실시예 6: 추가 단량체의 합성

화학적 (1)의 단량체 및 본 발명에 따른 중합체 및 비교용 중합체에 대한 추가 공단량체의 구조를 하기에 도시하였다. 상기 화합물의 합성은 WO 03/020790에 기재되어 있다.



실시예 7: 중합체 합성

WO 03/048225에 기재된 스즈키 커플링에 의해 중합체를 합성하였다. 합성된 중합체 P1 내지 P4 (실시예 8 내지 11)의 조성을 표 1에 요약하였다. 마찬가지로, 화학식 (2)의 단위 대신 중래 기술에 따른 녹색-핑을 단위로서 단량체 M5 또는 단량체 M6을 포함하는 비교용 중합체 (실시예 12 내지 14: 이하 C로 나타냄)를 합성하였다.

실시예 15: PLED의 제조

모든 중합체를 PLED에서의 사용에 대해 검사하였다. 상기 PLED는 각 경우 2층 시스템, 즉, 기판 //ITO//PEDOT//개소드였다. PEDOT는 폴리타오펜 유도체였다 (H.C. Starck, Goslar 사제 Baytron P).

모든 경우, 개소드로서 Ba/Ag (Aldrich 사제)를 사용하였다. PLED를 제조할 수 있는 방법은 WO 04/037887 및 본원에 인용된 문헌에 자세히 기술되어 있다. 본 발명에 따른 중합체의 가장 중요한 장치 특성 (색상, 효율, 작동 전압, 수명)은 표 1에 나타나 있으며, 어떠한 화학식 (2)의 단위도 함유하지 않는 비교용 중합체와 비교되었다.

[표 1]

본 발명에 따른 중합체의 특성 및 증대 기술에 따른 중합체와 상기 중합체의 비교 (모든 중합체는 스즈키 중합에 의해 제조되었음)

중합시 단량체의 비율 [%]							GPC*		전계발광						
화합물 (1) 및 (2)의 단위를 포함하는 본 발명의 다른 중합체															
실시예	중합체 번호	화합물(2) 의 단량체	M1	M2	M3	M4	M5	M <sub>n</sub> (·1000 g/mol)	M <sub>w</sub> (·1000 g/mol)	$\lambda_{max}$ [nm]	외대칭률 [cd/A]	100 cd/m <sup>2</sup> 에서의 U [V]	CIE xy	100 cd/m <sup>2</sup> 에서의 수명 [시간]	
8	P1	30 T3	50	-	10	10	-	-	593	89	512/ 541	9.9	2.7	0.34/0.56	> 6000
9	P2	30 T2	50	-	10	10	-	-	130	46	540	9.9	2.7	0.35/0.58	> 6000
10	P3	30 T1	50	-	10	10	-	-	375	120	539	8.7	2.8	0.35/0.57	> 6000
11	P4	30 T5	50	-	10	10	-	-	152	57	463/ 523	16.1	2.8	0.25/0.52	> 7000
화합물 (2)의 단위를 함유하지 않는 비교용 중합체															
12	C1	-	50	-	20	10	-	20	497	140	505/ 536	9.8	3.3	0.28/0.57	> 6000
13	C2	-	50	-	20	10	20	-	577	96	482/ 524	9.7	3.2	0.25/0.53	4500
14	C3	-	50	-	10	10	30	-	253	54	493/ 525	8.4	2.7	0.27/0.56	4700

\*GPC 측정: THF: 1 mL/분, P1 겔 10 μm 혼합-B 2 × 300 × 7.5 mm, 35°C, 폴리스티렌에 대해 RI 감출을 보정하였다.

실시예 16: 중합체 용액의 점도의 비교

치환 또는 비치환된 디에닐아릴렌 단위를 갖는 일부 중합체 용액의 점도를 검사하였다. 결과를 표 2에 나타냈다.

[표 2]

다양한 온도에서의 o-자일렌 중의 본 발명에 따른 중합체 및 비교용 중합체 용액의 점도

중합체	M <sub>n</sub> (×1000 g/mol)	농도 [g/l]	η [mPa·s] 10°C	η [mPa·s] 20°C	η [mPa·s] 30°C
P1	593	10	5.16	4.46	3.92
P3	376	10	41.20	18.21	9.66
C3	253	8	3753	422	63

본 발명에 따른 중합체는, 비치환된 디에닐아릴렌 단위를 포함하는 종래 기술에 따른 중합체보다 훨씬 더 낮은 점도를 가짐을 확실히 알 수 있다. 이는 특히, 여기서 검사된 중합체 P1 및 P3 이 비교용 중합체 C3 보다 (때로 상당히) 더 높은 분자량을 가지며 분자량에 따라 점도가 증가하기 때문에 중요하다.

또한, 비교용 중합체의 점도는 본 발명에 따른 중합체의 점도보다 더 낮고, 중합체 용액의 점도는 농도의 증가에 따라 증가한다. 추가로 이러한 측면을 고려할 경우, 동일한 분자량의 중합체가 동일한 농도의 용액에서 비교될 경우 그 효과가 훨씬 더 현저하다는 결론을 내릴 수 있다. 비교용 중합체의 점도가 확실히 너무 높으며, 따라서, 상기 중합체는 특히, 약 4 내지 25 mPa·s 의 적당한 용액 점도가 나타나지 않고 몇 프리랄에 의해 PLED 를 문제없이 제조하기에 적합하지 않다.

실시예 17: 중합체의 공기 안정성의 비교

중합체 P1 및 비교용 중합체 C1 을 사용하여, 처음에는 질소 대기 중에서, 두번째로 공기 중에서 PLED 를 제조하고, 상기 방식으로 수득된 장치의 전계발광을 검사하였다. 결과를 표 3 에 요약하였다.

[표 3]

질소 하에서 또는 공기 중에서 제조된 PLED 의 효율의 비교

중합체	생성	최대 효율 [cd/A]
P1	N <sub>2</sub>	9.9
P1	공기	9.6
C1	N <sub>2</sub>	9.8
C1	공기	0.77

상기 데이터로부터 명백히 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 중합체는 전계발광 특성의 현저한 열화 없이 공기 중에서 문제 없이 가공될 수 있지만, 종래 기술에 따른 비교용 중합체 C1 은 동일한 제조 조건 하에서 크기의 순서보다 더 많이 감소된 최대 효율을 나타낸다. 따라서, 본 발명에 따른 중합체는, 불필요한

비활성 조건 하에서의 제조에 의한 PLED의 제조 방법을 단순화시키는 데 적합하다는 것이 명백하다.

실시예 18: 전압 및 작동 중의 전압 증가

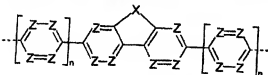
중합체 P1 및 비교용 중합체 C1 을 사용하여 PLED 를 제조하고, 10 mA/cm<sup>2</sup> 의 일정한 전류 밀도에서 장치의 작동 동안 작동 전압을 관찰하였다. 시간의 경과에 따른 작동 전압의 변화는 도 1 에 나타나 있다.

도면으로부터 명백히 알 수 있듯이, 10 mA/cm<sup>2</sup> 의 전류 밀도에 필요한 전압은 비교용 중합체 C1 에 대한 것보다 본 발명에 따른 중합체 P1 에 대해 현저히 더 낮다. 또한, 도면으로부터, 전압 증가는 현저히 더 낮으며, 심지어 본 발명에 따른 중합체의 경우에는 0 에 가깝지만, 비교용 중합체에 대한 증가는 현저히 더 높음을 알 수 있다. 이는, 본 발명에 따른 중합체가 비교용 중합체보다 전류에 대해 더 안정하다는 것을 나타내므로 중요한 결과이다.

#### 청구의 범위

##### 청구항 1

5 몰% 이상의 하기 화학식 (1) 의 단위를 포함하는 중합체로서, 상기 중합체는 추가로 0.01 몰% 이상의 하기 화학식 (2) 의 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체:



화학식 (1)

[식 중, 사용된 기호들은 하기 의미를 가진다:

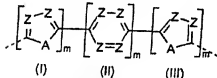
X 는 각각의 발생에 대해 동일하거나 상이하며, 각 경우 CR<sub>2</sub>, N(R)<sup>1</sup>, -CR<sub>2</sub>-CR<sub>2</sub>- 또는 -N(R)<sup>1</sup>-CR<sub>2</sub>- 이고:

Z 는 각각의 발생에 대해 동일하거나 상이하며, 각 경우 CR 또는 N 이고:

R 은 각각의 발생에 대해 동일하거나 상이하며, 각 경우 H, 하나 이상의 비인접 탄소 원자가 또한 -N(R)<sup>1</sup>-, -O-, -S-, -O-CO-O-, -CO-O-, C=O, -C(R)<sup>2</sup>=C(R)<sup>3</sup>- 또는 -C=C- 로 대체될 수 있고, 또한 하나 이상의 H 원자가 불소 또는 방향족 기 R<sup>1</sup> 에 의해 대체될 수 있는, 선형, 분지형 또는 편형 알킬 또는 알콕시화, 하나 이상의 탄소 원자가 또한 O, S 또는 N 에 의해 대체될 수 있고, 또한 하나 이상의 비방향족 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있으며, 두 개 이상의 라디칼 R 이 함께 또한 방향족 또는 지방족, 단환식 또는 다환식 고리계를 형성할 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 또는 탄소수 5 내지 40 의 아릴옥시기, 또는 불소, 염소, CN, N(R)<sup>2</sup>, S(R)<sup>3</sup> 또는 B(R)<sup>4</sup> 이고:

R<sup>1</sup> 은 각각의 발생에 대해 동일하거나 상이하며, 각 경우 H, 하나 이상의 비인접 탄소 원자가 또한 O, S, -CO-O-, -O-CO-O-, C=O, -CR=CR- 또는 -C=C- 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자가 또한 불소, 하나 이상의 탄소 원자가 또한 O, S 또는 N 에 의해 대체될 수 있는 탄소수 5 내지 40 의 아릴, 헤테로아릴 또는 아릴옥시기에 의해 대체될 수 있고, 또한 하나 이상의 비방향족 라디칼 R<sup>1</sup> 으로 치환될 수 있으며, 또한 라디칼 R<sup>1</sup> 중 하나 이상 또는 R<sup>1</sup> 및 추가의 라디칼 R 이 함께 방향족 또는 지방족, 단환식 또는 다환식 고리계를 형성할 수 있는, 탄소수 1 내지 22 의 선형, 분지형 또는 편형 알킬이고.

n 은 각 발생에 대해 동일하거나 상이하고, 각 경우 0 또는 1 이다].



화학식 (2)

[식 중, 기호 및 지수는 하기 의미를 가진다:

A 는 각 발생에 대해 동일하거나 상이하고, 각 경우 S, O 또는 N(R)<sup>1</sup> 이고:

Z 는 각 발생에 대해 동일하거나 상이하고, 각 경우 CR 또는 N 이고, 단, 중성 단위 (II) 가 퀴놀리덴, 벤조퀴나리다졸 및 비헴안 안트라센이 아니며, 또한 단, 라디칼 R 중 하나 이상은 수소가 아니고:

m 은 각 발생에 대해 동일하거나 상이하고, 각 경우 1, 2 또는 3 이고:

추가 기호들은 화학식 (1) 에서 기재된 바와 같고:

상기 화학식 (1) 및 상기 화학식 (2) 에서 점선 결합은 모든 추가 화학식에서와 마찬가지로 중합체 내의

연결기를 나타낸다].

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 공액인 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 추가 구조 요소를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 4

제 3 항에 있어서, 추가 구조 요소가 중합체의 경공 주입 특성 및/또는 경공 수송 특성을 개선하는 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 5

제 4 항에 있어서, 구조 요소가 트리아릴아민 유도체, 벤지딘 유도체, 테트라아릴렌-*피라*-페닐렌디아민 유도체, 페노티아진 유도체, 페녹사진 유도체, 디히드로페니진 유도체, 티안트렌 유도체, 디벤조-*p*-디옥신 유도체, 페녹사틴 유도체, 카르바졸 유도체, 아졸렌 유도체, 티오펜 유도체, 피롤 유도체 및 푸란 유도체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 한 항 이상에 있어서, 추가 구조 요소가 중합체의 전자 주입 특성 및/또는 전자 수송 특성을 개선하는 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서, 구조 요소가 피리딘 유도체, 피리미딘 유도체, 피리다진 유도체, 피라진 유도체, 트리아진 유도체, 안트라센 유도체, 옥사디아졸 유도체, 벤조티아디아졸 유도체, 퀴놀린 유도체, 퀴놀살린 유도체, 페나진 유도체 및 트리아릴보란의 부류로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 한 항 이상에 있어서, 추가 구조 요소가 제 4 항 및/또는 제 5 항에 따른 개별 단위 및 제 6 항 및/또는 제 7 항에 따른 개별 단위의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 한 항 이상에 있어서, 추가 구조 요소가 중합체의 형태학 또는 가능하게는 또한 방출색에 영향을 미치는 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 구조 요소가 1,4-페닐렌 유도체, 1,4-나프틸렌 유도체, 1,4'- 또는 9,10-안트릴렌 유도체, 1,6'- 또는 2,7'- 또는 4,9-피라페닐렌 유도체, 3,9'- 또는 3,10-페릴레닐렌 유도체, 2,7'- 또는 3,6'-페나트레닐렌 유도체, 4,4'-비페닐렌 유도체, 4,4'-테르페닐렌 유도체, 4,4'-비-1,1'-나프틸렌 유도체, 5,7'-디히드로디벤조옥세피라핀 유도체, 4,4'-스발레닐렌 유도체 및 4,4'-비스스틸아릴렌 유도체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 11

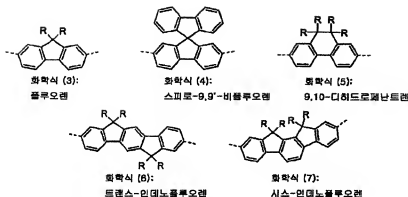
제 1 항 내지 제 10 항 중 한 항 이상에 있어서, 전하 수송 특성을 갖는 하나 이상의 추가 구조 요소가 존재하는 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 한 항 이상에 있어서, 화학식 (1)의 구조 단위에서, Z = CR, 특히 Z = CH 인 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 13

제 12 항에 있어서, 화학식 (1)의 구조 단위가 화학식 (3)의 플루오렌, C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 유계 라디칼로 치환 또는 비치환될 수 있는 화학식 (4)의 9,9'-스피로비플루오렌, 화학식 (5)의 디히드로페나트렌, 화학식 (6)의 트랜스-인덴노플루오렌 및 화학식 (7)의 시스-인덴노플루오렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.



[식 중, 사용된 기호들은 제 1 항에서 정의한 바와 같다].

#### 청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 한 항 이상에 있어서, 화학식 (2)의 단위에 있어서, 하기를 특징으로 하는 중합체:

Z는 각 발생에 대해 동일하거나 상이하며, 각 경우 CR이고, 제 1 항에서 언급된 제한이 계속 적용되고;

A는 각 발생에 대해 동일하거나 상이하며, 각 경우 0 또는 S이고;

n은 각 발생에 대해 동일하거나 상이하며, 각 경우 1 또는 2이고;

추가 기호들은 제 1 항에서 정의한 바와 같음.

#### 청구항 15

제 14 항에 있어서, 화학식 (2)의 단위에 있어서, 하기를 특징으로 하는 중합체:

Z는 각 발생에 대해 동일하거나 상이하며, 각 경우 CR이고, 제 1 항에서 언급된 제한이 계속 적용되며, 라디칼 R 중 두 개 이상은 수소가 아니고;

A는 각 발생에 대해 S이고;

R은 제 1 항에서 정의한 바와 같고;

R'은 제 1 항에서 정의한 바와 같고;

n은 각 발생에 대해 1임.

#### 청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 한 항 이상에 있어서, 화학식 (1)의 구조 단위의 비율이 약 10 몰% 이상이고, 화학식 (2)의 구조 단위의 비율이 약 5 몰% 이상인 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 한 항 이상에 따른 하나 이상의 중합체와 추가의 중합체, 올리고머, 엔드리머 또는 저분자량 물질과의 블렌드.

#### 청구항 18

하나 이상의 용매 내에 제 1 항 내지 제 17 항 중 한 항 이상에 따른 하나 이상의 중합체 또는 블렌드를 포함하는 용액 및 제형물.

#### 청구항 19

PLED에서의, 제 1 항 내지 제 17 항 중 한 항 이상에 따른 중합체 또는 블렌드의 용도.

#### 청구항 20

하나 이상의 층이 하나 이상의 제 1 항 내지 제 17 항 중 한 항 이상에 따른 중합체 또는 블렌드를 포함하는 하나 이상의 활성층을 갖는 PLED.

#### 청구항 21

유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 태양 전지 (O-SC) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-레이저)에서의, 제 1 항 내지 제 17 항 중 한 항 이상에 따른 중합체 또는 블렌드의 용도.

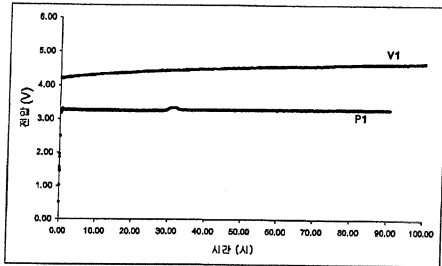
#### 청구항 22

제 1 항 내지 제 17 항 중 한 항 이상에 따른 하나 이상의 중합체 또는 블렌드를 포함하는, 유기 전계 효

과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 태양 전지 (O-SC) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-레이저).

도면

도면1



일정한 전류 밀도에서의 시간의 함수로서의 전압